

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



558 382

(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/106284 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 253/34, 255/23
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007653
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-154892 2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都 港区 西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加納 宗明 (KANOU, Muneaki) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区 船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 大橋 吉春 (OHASHI, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市 港区 船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURIFIED 2-CYANOACRYLATE

(54) 発明の名称: 精製 2-シアノアクリレートの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a purified 2-cyanoacrylate is characterized in that distillation is conducted in the presence of a polymerization inhibitor whose boiling point is within  $\pm 12^{\circ}\text{C}$  of the boiling point of the 2-cyanoacrylate. With this method, polymerization of 2-cyanoacrylate can be continuously prevented in the distillate system during distillation of a crude 2-cyanoacrylate, so that a purified 2-cyanoacrylate can be obtained.

(57) 要約: 沸点が 2-シアノアクリレートの沸点の上下  $12^{\circ}\text{C}$  以内にある重合禁止剤の存在下で蒸留することを特徴とする精製 2-シアノアクリレートの製造方法である。この方法により、粗製 2-シアノアクリレートの蒸留に際して、留出系における 2-シアノアクリレートの重合を継続的に防止して、精製された 2-シアノアクリレートを得ることができる。

WO 2004/106284 A1

## 明 細 書

## 精製 2-シアノアクリレートの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、瞬間接着剤の主成分として広く用いられている精製 2-シアノアクリレートの製造方法に関するものであり、特に製造工程中の精製工程の改良に関するものである。

## 10 背景技術

2-シアノアクリレートは一般的に、シアノアセテートとホルムアルデヒドとを有機溶媒中で縮合し、得られた重合体を高温減圧下で解重合することによって製造される。ここで得られる粗製 2-シアノアクリレートは一般に純度が低く、接着性能、安定性等に劣っているため、更に蒸留することで精製 2-シアノアクリレートを得ている。

2-シアノアクリレートの蒸留・精製に関しては、2-シアノアクリレートの重合を防止するために、五酸化ニリン、リン酸、パラトルエンスルホン酸等のアニオン重合禁止剤と、ヒドロキノン、カテコール、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤とを粗製 2-シアノアクリレートに添加し、減圧で加熱蒸留する方法が知られている。

また、特開平 1-135754 号公報では、蒸留塔の上部から重合禁止剤を連続的に向流的に添加しながら蒸留する方法が提案されている。

また、米国特許第 2794788 号公報では、留出系における 2-シアノアクリレートの重合防止として  $\text{SO}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{CO}_2$  等酸性気流下で蒸留を行う方法が開示されている。

さらに、特開平 4-124168 号公報では、上記のような酸性ガスを用いずに、 $\text{BF}_3$  エーテル錯塩、 $\text{BF}_3$  カルボン酸錯塩のような重合禁止剤を用いて蒸留する方法が提案されている。

## 発明の開示

しかし、上記したような五酸化ニリンやハイドロキノン等の重合禁止剤、あるいは、 $\text{BF}_3$ エーテル錯塩、 $\text{BF}_3$ カルボン酸錯塩等の重合禁止剤を使用しても、留出系において2-シアノアクリレートが重合しやすい問題はなお残っている。

- 5      また、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{CO}_2$ 等の酸性気流下で蒸留を行う方法は、得られた2-シアノアクリレートに多量の酸性ガスが含まれることになるため、この酸性ガスを脱気等によって除去する必要がある。また、これら酸性ガスは排ガスとして放出されるため除外設備が必要であり、操作上および環境上の問題がある。

- 10      本発明の目的は、上述のような問題を解決すること、すなわち、酸性ガス使用時のような操作上および環境上の問題がなく、2-シアノアクリレートの蒸留に際して、留出系における2-シアノアクリレートの重合を継続的に防止できる方法を提供することである。

- 15      上記目的を達成するために、本発明者等は、2-シアノアクリレートを蒸留する際の留出系での重合防止方法を鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、粗製2-シアノアクリレートを重合禁止剤の存在下に蒸留して得る精製2-シアノアクリレートの製造方法において、前記重合禁止剤としてその常圧における沸点が前記精製2-シアノアクリレートの常圧における沸点の上下12℃以内にある重合禁止剤を用いることを特徴とする製造方法、である。

20      発明を実施するための最良の形態

- 本発明者等は、特開平1-135754号公報で使用されている重合禁止剤は、エチル-2-シアノアクリレートの沸点より上へ12℃を超えて高い沸点を有すること、また、2-シアノアクリレートの沸点より上へ12℃を超えて高い沸点を有する重合禁止剤を用いると、留出系で2-シアノアクリレートの重合が起こりやすいことを発見した。そして、この原因を追求したところ、このような重合禁止剤の使用は目的とする蒸留塔での重合を防止するものの、重合禁止剤が蒸気として2-シアノアクリレートと同伴しないことから留出系にまで行き渡らないためであることも分かった。

また、特開平4-124168号公報で使用されている重合禁止剤は、 $\text{BF}_3$

エーテル錯塩や $\text{BF}_3$ カルボン酸錯塩のように2-シアノアクリレートの沸点より下へ $12^\circ\text{C}$ を超えて低い沸点を有するか、 $\text{BF}_3$ フェノール錯塩のように2-シアノアクリレートの沸点より上へ $12^\circ\text{C}$ を超える高い沸点を有すること、また、2-シアノアクリレートの沸点より下へ $12^\circ\text{C}$ を超えて低い沸点を有する重合禁止剤の使用も長時間の蒸留においては蒸留後期に留出系で重合が起こりやすいことを発見した。そして、この原因を追求したところ、このような重合禁止剤は蒸留初期に分離されて系外へ出るためであることも分かった。本発明は、上記知見に基づいて完成したものである。

10 以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明における2-シアノアクリレートとしては、メチル-2-シアノアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、プロピル-2-シアノアクリレート、イソプロピル-2-シアノアクリレート、ブチル-2-シアノアクリレート、イソブチル-2-シアノアクリレート、アミル-2-シアノアクリレート、ヘキシル-2-シアノアクリレート、シクロヘキシル-2-シアノアクリレート、オクチル-2-シアノアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノアクリレート、アリル-2-シアノアクリレート、ベンジル-2-シアノアクリレート、メトキシエチル-2-シアノアクリレート、エトキシエチル-2-シアノアクリレート、メトキシプロピル-2-シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル-2-シアノアクリレート等が挙げられ、これらの2-シアノアクリレートは1種類にとどまらず2種以上を混合使用することもできる。

なお、これらの2-シアノアクリレートの常圧における沸点を例示すれば、メチル-2-シアノアクリレートは $195^\circ\text{C}$ 、エチル-2-シアノアクリレートは $200^\circ\text{C}$ 、イソプロピル-2-シアノアクリレートは $205^\circ\text{C}$ 、イソブチル-2-シアノアクリレートは $210^\circ\text{C}$ とする。

本発明で使用する重合禁止剤は、常圧における沸点が精製当該2-シアノアクリレートの常圧における沸点の上下 $12^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは上下 $10^\circ\text{C}$ 以内にある重合禁止剤である。なお、実際の2-シアノアクリレートの蒸留は減圧下で行

うことが多い。化合物間の沸点差は減圧下では小さくなるが、減圧度により変動するので、本発明では常圧における沸点を基準とする。なお、本発明で使用する重合禁止剤は、上記条件を満足するのであれば、ラジカル重合禁止剤を使うこともできるが、好ましいものはアニオン重合禁止剤である。

- 5      アニオン重合禁止剤（カッコ内数字は常圧基準の沸点）の例は、エチル-2-シアノアクリレート（200℃）に対しては、クロロ酢酸（189℃）、ジクロロ酢酸（194℃）、トリクロロ酢酸（196℃）、ブromo酢酸（206℃）、ジブromoフルオロ酢酸（198℃）、3-クロロプロピオン酸（203-205℃）、2, 2-ジクロロプロピオン酸（210℃）、2-ブromoプロピオン酸（10 203℃）、2-クロロ酪酸（210℃）、4-クロロ酪酸（196℃）、tert-ブチル酢酸（190℃）、2, 3-ジメチル酪酸（191-192℃）、2-エチル酪酸（191-195℃）、2-エチル-2-メチル酪酸（200-202℃）、3-メトキシイソ酪酸（197-201℃）、2-メチル吉草酸（196-197℃）、3-メチル吉草酸（196-198℃）、4-メチル吉草15 酸（199-201℃）、2-エチル吉草酸（209℃）、2-メトキシ吉草酸（193-197℃）、ヘキサン酸（202℃）、5-ヘキセン酸（202℃）、3, 3-ジメチルアクリル酸（194-195℃）、ペンタフルオロプロパンスルホン酸（196℃）、BF<sub>3</sub>メタノール錯体（200℃）、BF<sub>3</sub>エタノール錯体（200℃）等が挙げられる。
- 20      また、プロピル-2-シアノアクリレート（210℃）に対しては、ブromo酢酸、3-クロロプロピオン酸、2, 2-ジクロロプロピオン酸、2-ブromoプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸（216℃）、3-エトキシ-2-メチルプロピオン酸（214-215℃）、2-クロロ酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、3-メトキシイソ酪酸、2-メトキシメチル酪酸（218-220℃）、25 2-エチル吉草酸、2-エチル-4-メチル吉草酸（218-220℃）、2-プロピル吉草酸（220℃）、ヘキサン酸、2-メチルヘキサン酸（209℃）、5-メチルヘキサン酸（212℃）、5-ヘキセン酸、ノナフルオロブタンズルホン酸（210-212℃）、BF<sub>3</sub>メタノール錯体、BF<sub>3</sub>エタノール錯体等が挙げられる。

また、ブチル-2-シアノアクリレート（230℃）に対しては、3-メチル  
スルファニルプロピオン酸（235-240℃）、2, 2-ジエチル酪酸（22  
0-221℃）、2-メトキシメチル酪酸、2-エトキシメチル酪酸（225-  
226℃）、3, 4-ジメチル吉草酸（220-225℃）、2-エチル-4-  
5 メチル吉草酸、2-プロピル吉草酸、5-オキソ吉草酸（240℃）、2, 5-  
ジメチルヘキサン酸（228-230℃）、ヘプタン酸（223℃）、3-エチ  
ルヘプタン酸（236℃）、オクタン酸（237℃）、シクロヘキサンカルボン  
酸（232-233℃）、トリクロロアクリル酸（221-223℃）、シアノ  
酢酸（230℃）、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸（223-226℃）、  
10 トリデカフルオロヘキサンスルホン酸等が挙げられる。

また、エトキシエチル-2-シアノアクリレート（240℃）に対しては、3  
-メチルスルファニルプロピオン酸、5-オキソ吉草酸、2, 5-ジメチルヘキ  
サン酸、3-エチルヘプタン酸、2-メトキシヘプタン酸（246-250℃）、  
オクタン酸、2-メチルオクタン酸（244-246℃）、シクロヘキサンカル  
15 ボン酸、シアノ酢酸等が挙げられる。

これらの重合禁止剤の中では、酸性度が高いものが低濃度で速効性があるため、  
ハロゲン化カルボン酸類またはハロゲン化スルホン酸類が好ましい。具体的には、  
クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモフルオロ酢  
酸、3-クロロプロピオン酸、2, 2-ジクロロプロピオン酸、2-プロモプロ  
20 ピオン酸、2-クロロ酪酸、4-クロロ酪酸、ペンタフルオロプロパンスルホン  
酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロアクリル酸、ウンデカフルオロ  
ペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、3-メチルスルフ  
ァニルプロピオン酸が挙げられる。更に2-シアノアクリレートとの沸点の関係  
が合えば、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸が特に好ましい。また、ハロゲン  
25 化カルボン酸類またはハロゲン化スルホン酸類以外には、BF<sub>3</sub>メタノール錯体、  
BF<sub>3</sub>エタノール錯体も好ましい。

これら沸点については、Aldrich等のカタログ記載又は「Cross Fire Beilstein」という化学データベースから検索できる。

本発明で用いる粗製 2-シアノアクリレートは、通常の方法、例えばシアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドを有機溶媒中、塩基触媒の存在下で加熱して縮合し、得られた縮合体を解重合触媒、重合抑制剤の存在下、減圧高温下で解重合することによって得られる粗製 2-シアノアクリレートが一般的に使用できる。

- 5 蒸留方法としては、例えば充填式蒸留塔や棚段式蒸留塔を用いて上記の方法で製造された粗製 2-シアノアクリレートを減圧下で加熱する方法が挙げられる。このとき、蒸留圧力は好ましくは 1~10 mmHg とし、蒸留温度は好ましくは 50~100℃とする。また、この際、釜側にある粗製 2-シアノアクリレートに、五酸化二リン、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロパンサル
- 10 トン等のアニオン重合禁止剤か、ハイドロキノン、 $\alpha$ -ブチルカテコール、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤を添加するのが好ましく、更に好ましくはその両方を添加する。これら重合禁止剤は、釜液の安定化のために添加するのであるから、対象となる 2-シアノアクリレートの沸点より上へ 12℃を超える高い沸
- 15 12℃を超える高い沸点を有するアニオン重合禁止剤及びラジカル重合禁止剤の添加量は、2-シアノアクリレート（100重量部）に対して、いずれの重合禁止剤も各々 0.05~1.0重量部とすることが好ましい。

- 20 沸点が 2-シアノアクリレートの沸点の上下 12℃以内、好ましくは 10℃以内にある重合禁止剤の添加方法としては、釜中の粗製 2-シアノアクリレートに予め添加するか、または精製 2-シアノアクリレートに溶解して蒸留釜もしくは蒸留塔上部より連続的に添加してもよい。好ましくは、重合禁止剤を釜に添加し、かつ蒸留塔上部より連続的に添加する。

- 25 前記重合禁止剤の添加量は、粗製又は精製 2-シアノアクリレートに対して 1~1000重量ppmが好ましく、より好ましくは 10~100重量ppmである。重合禁止剤が上記の範囲にあれば、重合禁止剤としての効果が十分であり、留出系内で重合を起こす恐れがなく、また、得られた留分の接着速度を本来の速度に維持できる。

蒸留後の精製された 2-シアノアクリレートには、保存のために、SO<sub>2</sub>、パラ

トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロパンサルトン、 $\text{BF}_3$ 錯体等のアニオン重合禁止剤や、ハイドロキノン、 $\alpha$ -ブチルカテコール、ピロガロール等のラジカル重合禁止剤を任意の量添加することが好ましい。

- 5 2-シアノアクリレートの蒸留において、2-シアノアクリレートと沸点に近い重合禁止剤を用いると、蒸留系での重合が防止できる理由は、この重合禁止剤は2-シアノアクリレートの蒸気と同伴することによって蒸留塔から留出系にかけて万遍なく行き渡ることから、蒸留装置全体を長時間に渡って重合防止することができるためと推測される。

## 10 実施例

以下、実施例および比較例により、さらに詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。評価の方法は、蒸留留出系での重合物の有無を目視で確認した。

実施例1～6、比較例1～4

- 15 粗製エチル-2-シアノアクリレートに対して、ハイドロキノン（0.5重量%）および五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ釜液安定剤として添加し、重合禁止剤として表1に示す化合物の精製エチル-2-シアノアクリレート溶液（濃度は表1のとおり）を充填塔上部から連続的にスプレーしながら、理論段数10段の充填式蒸留塔を用いて5mmHgの減圧下、釜温度70～80℃で1時  
20 間還流操作をした後に還流比3で蒸留を行った。そして初留分10%を留去させた後、留分60～70%の精製エチル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

実施例7

- 25 粗製メチル-2-シアノアクリレートに対して、ハイドロキノン（0.5重量%）および五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ釜液安定剤として添加し、重合禁止剤として表1に示す化合物の精製メチル-2-シアノアクリレート溶液（濃度は表1のとおり）を充填塔上部から連続的にスプレーしながら、他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製メチル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。



## 実施例 8

粗製イソプロピル-2-シアノアクリレートに対して、ハイドロキノン（0.5重量%）および五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ釜液安定剤として添加し、重合禁止剤として表1に示す化合物の精製イソプロピル-2-シアノアクリレート溶液（濃度は表1のとおり）を充填塔上部から連続的にスプレーしながら、釜温度を80～90℃にする他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製イソプロピル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

## 実施例 9

粗製イソブチル-2-シアノアクリレートに対して、ハイドロキノン（0.5重量%）および五酸化二リン（0.1重量%）をそれぞれ釜液安定剤として添加し、重合禁止剤として表1に示す化合物の精製イソブチル-2-シアノアクリレート溶液（濃度は表1のとおり）を充填塔上部から連続的にスプレーしながら、釜温度を80～90℃にする他は実施例1と同様の方法で蒸留を行い、精製イソブチル-2-シアノアクリレートを得た。蒸留留出系での重合の有無について表1に示した。

表 1

|      | 2-シアノアクリレート |       | 重合禁止剤                      |       |      | 留出系の<br>重合物 |
|------|-------------|-------|----------------------------|-------|------|-------------|
|      | 種類          | 沸点(℃) | 種類                         | 沸点(℃) | 添加量* |             |
| 実施例1 | エチル         | 200   | ジクロロ酢酸                     | 194   | 50   | 無し          |
| 実施例2 | エチル         | 200   | ジクロロ酢酸                     | 194   | 10   | 無し          |
| 実施例3 | エチル         | 200   | ジクロロ酢酸                     | 194   | 100  | 無し          |
| 実施例4 | エチル         | 200   | トリクロロ酢酸                    | 196   | 10   | 無し          |
| 実施例5 | エチル         | 200   | ヘキサン酸                      | 202   | 100  | 無し          |
| 実施例6 | エチル         | 200   | BF <sub>3</sub> メタノール錯体    | 200   | 50   | 無し          |
| 実施例7 | メチル         | 195   | ジクロロ酢酸                     | 194   | 50   | 無し          |
| 実施例8 | イソプロピル      | 205   | BF <sub>3</sub> メタノール錯体    | 200   | 50   | 無し          |
| 実施例9 | イソブチル       | 210   | プロモ酢酸                      | 206   | 100  | 無し          |
| 比較例1 | エチル         | 200   | パラトルエンスルホン酸                | 260   | 50   | 有り(大)       |
| 比較例2 | エチル         | 200   | 4-メチルヘキサン酸                 | 221   | 100  | 有り(大)       |
| 比較例3 | エチル         | 200   | BF <sub>3</sub> ジエチルエーテル錯体 | 126   | 50   | 有り(大)       |
| 比較例4 | エチル         | 200   | BF <sub>3</sub> 酢酸錯体       | 180   | 50   | 有り(小)       |

\*:ppm

表1から明らかなように、本発明による重合禁止剤を用いずに2-シアノアクリレートの沸点よりも上へ12℃を超えて高い沸点を有する重合禁止剤を添加し

た場合（比較例 1）、および 2-シアノアクリレート沸点より下へ 12℃を超えて低い沸点を有する重合禁止剤を添加した場合（比較例 2）においては、蒸留中に留出系で重合物の付着が見られた。これに対して本発明による方法で重合禁止剤を連続添加した場合（実施例 1～9）においては留出系で重合物の付着が見られなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、2-シアノアクリレートを、沸点が 2-シアノアクリレート沸点の上下 12℃以内にある重合禁止剤の存在下に蒸留することによって、長時間の蒸留においても継続的に蒸留塔および留出系の重合防止を可能にするものである。本発明によって、例えば多段式の蒸留塔を用いたり、還流比を大きくして蒸留することで高純度の精製 2-シアノアクリレートを一工程で得ることが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 粗製 2-シアノアクリレートを重合禁止剤の存在下に蒸留して得る精製 2-シアノアクリレートの製造方法において、前記重合禁止剤としてその常圧における沸点が前記精製 2-シアノアクリレートの常圧における沸点の  
5 上下 12℃以内にある重合禁止剤を用いることを特徴とする製造方法。
2. 重合禁止剤がアニオン重合禁止剤である請求項 1 記載の製造方法。
3. アニオン重合禁止剤がハロゲン化カルボン酸またはハロゲン化スルホン酸類である請求項 2 記載の製造方法。
4. ハロゲン化カルボン酸またはハロゲン化スルホン酸類が、クロロ酢酸、ジ  
10 クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromo酢酸、ジブromoフルオロ酢酸、3-クロロプロピオン酸、2, 2-ジクロロプロピオン酸、2-ブromoプロピオン酸、2-クロロ酪酸、4-クロロ酪酸、ペンタフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロアクリル酸、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸ま  
15 たは 3-メチルスルファニルプロピオン酸である請求項 3 記載の製造方法。
5. アニオン重合禁止剤が、 $\text{BF}_3$ メタノール錯体または $\text{BF}_3$ エタノール錯体である請求項 2 記載の製造方法。
6. 重合禁止剤を、釜に予め添加しておく、請求項 1 記載の製造方法。
- 20 7. 重合禁止剤を、精製 2-シアノアクリレートに溶解して蒸留釜上部もしくは蒸留塔上部から連続的に添加する請求項 1 記載の製造方法。
8. 重合禁止剤を、粗製 2-シアノアクリレートに対して 1～1000 重量 ppm 添加する請求項 6 記載の製造方法。
9. 重合禁止剤を、精製 2-シアノアクリレートに対して 1～1000 重量 ppm 添加する請求項 7 記載の製造方法。  
25
10. 粗製 2-シアノアクリレートとして、シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドを有機溶媒中、塩基触媒の存在下で加熱して縮合し、得られた縮合体を解重合触媒、重合抑制剤の存在下、減圧高温下で解重合することによって得られる粗製 2-シアノアクリレートを用いる請求項 1 乃至 9 のいずれ

か一つに記載の製造方法。

- 1 1. 蒸留は、充填式蒸留塔を用いて減圧下で加熱する方法である請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の製造方法。
- 5 1 2. 蒸留は、釜側にある 2-シアノアクリレートに、2-シアノアクリレートの沸点より上に 12℃を超えて高い沸点を有するアニオン重合禁止剤とラジカル重合禁止剤とを更に添加して行う請求項 1 乃至 9 のいずれか一つに記載の製造方法。
- 1 3. アニオン重合禁止剤は五酸化リンであり、ラジカル重合禁止剤はハイドロキノンである、請求項 1 2 記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C07C253/34, 255/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C07C253/34, 255/23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 4-124168 A (Taoka Chemical Co., Ltd.),<br>24 April, 1992 (24.04.92),<br>Claims; page 2, upper left column to upper right column | 1-13                  |
| Y         | JP 48-85531 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>13 November, 1973 (13.11.73),<br>Claims                                    | 1-13                  |
| Y         | JP 46-37278 B1 (Eastman Kodak Co.),<br>02 November, 1971 (02.11.71),<br>Claims; column 11  | 1-13                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007653

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 49-31619 A (Taoka Chemical Co., Ltd.),<br>22 March, 1974 (22.03.74),<br>Claims    | 1-13                  |
| Y         | JP 10-182580 A (Toagosei Co., Ltd.),<br>07 July, 1998 (07.07.98),<br>Par. No. [0027] | 1-13                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/007653

|                |            |  |
|----------------|------------|--|
| JP 4-124168 A  | 1992.04.24 | (Family: none)                               |
| JP 48-85531 A  | 1973.11.13 | DE 2307834 A<br>FR 2172406 A<br>GB 1392400 A |
| JP 46-37278 B1 | 1971.11.02 | (Family: none)                               |
| JP 49-31619 A  | 1974.03.22 | (Family: none)                               |
| JP 10-182580 A | 1998.07.07 | (Family: none)                               |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>1</sup> C07C253/34, 255/23

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>1</sup> C07C253/34, 255/23

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 4-124168 A (田岡化学工業株式会社) 1992. 04. 24<br>特許請求の範囲, 第2頁左上欄-右上欄   | 1-13             |
| Y               | JP 48-85531 A (電気化学工業株式会社) 1973. 11. 13<br>特許請求の範囲               | 1-13             |
| Y               | JP 46-37278 B1 (イーストマン・コダック・カンパニー)<br>1971. 11. 02 特許請求の範囲, 第11欄 | 1-13             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 2004

国際調査報告の発送日

24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4 H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 49-31619 A (田岡化学工業株式会社) 1974. 03. 22<br>特許請求の範囲 | 1-13             |
| Y                     | JP 10-182580 A (東亜合成株式会社) 1998. 07. 07 [0027]      | 1-13             |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/JP2004/007653

|                |              |  |
|----------------|--------------|--|
| JP 4-124168 A  | 1992. 04. 24 | ファミリーなし                                      |
| JP 48-85531 A  | 1973. 11. 13 | DE 2307834 A<br>FR 2172406 A<br>GB 1392400 A |
| JP 46-37278 B1 | 1971. 11. 02 | ファミリーなし                                      |
| JP 49-31619 A  | 1974. 03. 22 | ファミリーなし                                      |
| JP 10-182580 A | 1998. 07. 07 | ファミリーなし                                      |